

Wässrige Dispersion von anorganischen Nanopartikeln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gebiet der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue wässrige Dispersion von anorganischen Nanopartikeln. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von anorganischen Nanopartikeln. Des weiteren betrifft die vorliegende
10 Erfindung die Verwendung der neuen wässrigen Dispersion von anorganischen Nanopartikeln für die Herstellung von Beschichtungen und Lackierungen sowie Formteilen, insbesondere optischen Formteilen, und freitragenden Folien.

15 Stand der Technik

Wässrige Dispersionen von anorganischen Nanopartikeln, deren Oberfläche mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 25 S reaktive funktionelle Gruppe;
- L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;
- H hydrolysierbare einbindige Gruppe oder hydrolysierbares Atom;
- 30 M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R einbindiger organischer Rest;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

5 m + n

+ p eine ganze Zahl von 2 bis 6;

p eine ganze Zahl von 1 bis 6

10 m

und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5;

modifiziert sind, sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964 bekannt. Sie werden hergestellt, indem anorganische
15 Nanopartikel mit den Verbindungen I in wässriger Dispersion beschichtet werden, wonach man die durch die Hydrolyse und Kondensation entstandenen Alkohole destillativ entfernt.

Die bekannten wässrigen Dispersionen von oberflächenmodifizierten
20 anorganischen Nanopartikeln können als Beschichtungsstoffe zur Herstellung transparenter, kratzfester Beschichtungen verwendet werden.

Dabei weisen die bekannten Beschichtungen eine hohe Transparenz und eine gute Haftung auf sehr vielen Substraten auf. Sie sind aber
25 vergleichsweise spröde und können nicht in Schichtdicken > 30 µm hergestellt werden, weil dann Spannungsrisse auftreten. Außerdem enthaften die bekannten Beschichtungen vergleichsweise leicht nach der Belastung mit Wasser.

30 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 947 A 2 sind Klarlacke bekannt, die anorganische Nanopartikel enthalten, deren Oberfläche

derart modifiziert ist, dass sie mit dem Bindemittel reagieren kann. Die Kratzfestigkeit der aus diesen Klarlacken hergestellten Klarlackierungen reicht aber an die Kratzfestigkeit der aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964 bekannten Beschichtungen nicht heran.

- 5 Außerdem enthalten die Klarlacke der europäischen Patentanmeldung große Mengen an organischen Lösemitteln, weswegen sie bei der Applikation und der Härtung große Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) abgeben, was wirtschaftlich und ökologisch nachteilig ist.

10

Bekanntermaßen können Aminoplastharze als Vernetzungsmittel oder als zusätzliche Bindemittel für anorganisch-organische Beschichtungsstoffe auf der Basis von hydroxyfunktionellen Polysiloxanen verwendet werden (vgl. den Artikel von B. C. Li und G. Wilkes in Chemical Materials, Heft 13, 15 Seiten 3663 bis 3668, 2001). Die hieraus hergestellten Beschichtungen sind aber spröde, so dass nur Schichtdicken von 3 bis 5 µm realisiert werden können.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 26 20 651.0 werden Beschichtungsstoffe beschrieben, die

- (A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, 25 alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren;

30 und

- (B) Nanopartikel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nanopartikeln, die mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

10 S reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit
aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;

15 X unabhängig voneinander Sauerstoffatom, Schwefelatom
oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe mit 1
bis 4 Kohlenstoffatomen;

M Metallatom;

20 R einbindiger organischer Rest;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

m 3 oder 4;

25 n für $m = 3$, 1 oder 2 und

n für $m = 4$, 1, 2 oder 3;

30 modifiziert worden sind;

enthalten. Die Beschichtungsstoffe können (Meth)Acrylatcopolymerisate als Bindemittel enthalten. Die (Meth)Acrylatcopolymerisate können neben zahlreichen anderen Monomeren auch Monomere (b) der allgemeinen Formel III:

5



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-,
10 Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;
15 enthalten.

Die Beschichtungsstoffe können konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Systeme, wässrige Systeme, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Beschichtungsstoffe (100%-Systeme),
20 im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Beschichtungsstoffe (Pulverlacke) oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulverlacksuspensionen (Pulverslurries) sein. In den Beispielen wird indes nur ein konventioneller, organische Lösemittel enthaltender Klarlack beschrieben. Außerdem wird die elektrophoretische
25 Mobilität der Bindemittel in einer wässrigen Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7 nicht angegeben.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 15 592.1 werden von flüchtigen organischen Verbindungen freie oder im
30 wesentlichen freie, wässrige Dispersionen beschrieben, die

(A) mindestens ein Copolymerisat, herstellbar durch zwei- oder mehrstufige radikalische Copolymerisation in einem wässrigen Medium von

- 5 a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben olefinisch ungesättigten Monomeren, und
- 10 b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel III



15 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass

20 mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

25 und

(B) hydrophile Nanopartikel

enthalten. Die Oberfläche der hydrophilen Nanopartikel ist aber nicht

30 modifiziert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wässrige Dispersionen von oberflächenmodifizierten, anorganischen Nanopartikeln
5 bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern Beschichtungen und Lackierungen sowie optische Formteile und freitragende Folien liefern, die hochkratzfest, hochglänzend, flexibel, transparent und klar sind, wobei die Beschichtungen und die Lacke in Schichtdicken $>30\text{ }\mu\text{m}$ keine
10 Spannungsrisse und keine Enthftung von den Substraten mehr zeigen. Außerdem sollen die Beschichtungen und die Lacke eine hohe Chemikalienstabilität aufweisen.

Insbesondere war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue
15 wässrige Dispersionen bereitzustellen, die einen hohen Gehalt an Nanopartikeln und die eine sehr gute Pigmentbenetzung haben, so dass sie auch hochkratzfeste, spannungsrisse- und enthaftungsfreie, farb- und/oder effektgebende Unidecklackierungen, Formteile und freitragende Folien liefern.

20

Die erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurde die neue wässrige Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7, enthaltend

25

(A) mindestens ein quellbares Polymer oder Oligomer mit anionischen und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen hydrophilen Gruppen,

30 (B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art,

(C) mindestens ein Amphiphil und

(D) mindestens ein Vernetzungsmittel

5

gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Dispersion« bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

10

Im Hinblick auf dem Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersion gelöst werden konnte.

15

Da eine positive Oberflächenladung für eine Reihe von wässrigen Dispersionen von anorganischen Nanopartikeln (beispielsweise Böhmit und bestimmte Siliziumdioxid-Sole) essenziell ist, war es umso überraschender, dass eine Kombination von kationisch stabilisierten, 20 oberflächenmodifizierten, anorganischen Nanopartikeln mit anionisch stabilisierten Polymeren und Oligomeren zu lagerstabilen, wässrigen Dispersionen führte. Noch mehr überraschte, dass dies mit Hilfe von Copolymerisaten erzielt werden konnte, die in wässrigen Medien eines pH-Wertes von 2 bis 7 leicht quellbar waren und daher eine gute 25 elektrophoretische Mobilität aufwiesen. Insbesondere überraschte, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen einen besonders hohen Gehalt an Nanopartikeln aufwiesen.

Vor allem aber überraschte dass die erfindungsgemäßen Dispersionen 30 pigmentierte und unpigmentierte Beschichtungen und Lackierungen lieferten, die auch in Schichtdicken $> 30 \mu\text{m}$ spannungsris- und

enthaftungsfrei, chemikalienstabil und hochkratzfest waren. Desgleichen waren die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellten Formteile und Folien hochkratzfest, chemikalienstabil und spannungsrisssfrei.

5

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße Dispersion hat einen pH-Wert von 2 bis 7, vorzugsweise 2,5 bis 7 und insbesondere 3 bis 6,5. Seine Einstellung
10 erfolgt durch Zugabe von anorganischen und/oder organischen Säuren, die keine unerwünschten Reaktionen mit den Ausgangsprodukten und den Bestandteilen der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion eingehen, wie Fällungsreaktionen oder die Zersetzung von Nanopartikeln (B). Beispiele geeigneter Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure und
15 Salzsäure.

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75,
20 besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion.

Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden
25 Dispersion ist mindestens ein, insbesondere ein, quellbares Polymer oder Oligomer (A), insbesondere ein Polymer (A), mit anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen.

Hier und im Folgenden werden unter Polymeren Verbindungen
30 verstanden, die im statistischen Mittel mehr als 10 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Unter Oligomeren werden Verbindungen verstanden,

die im statistischen Mittel 2 bis 15 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 425, »Oligomere«, und Seite 464, »Polymere«, verwiesen.

5

Vorzugsweise werden die anionischen und potenziell anionischen funktionellen Gruppen die potenziell anionischen und die anionischen funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, sauren Schwefelsäure- und
10 Phosphorsäureestergruppen sowie Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-, Sulfatester- und Phosphatestergruppen, insbesondere Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, ausgewählt.

Der Gehalt der Polymeren und Oligomeren (A) an anionischen und/oder
15 potenziell anionischen funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere danach, wie viele dieser Gruppen erforderlich sind, um die Quellbarkeit der Polymeren und Oligomeren (A) in wässrigen Medien eines pH-Wertes von 2 bis 7 sicherzustellen. Vorzugsweise entspricht der Gehalt einer
20 Säurezahl von 5 bis 70, bevorzugt 6 bis 60, besonders bevorzugt 7 bis 50, ganz besonders bevorzugt 8 bis 40 und insbesondere 9 bis 30 mg KOH/g.

Vorzugsweise weisen die quellbaren Polymeren und Oligomeren (A) bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $\leq -0,5$, bevorzugt
25 $\leq -2,0$ ($\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})$, auf. Die elektrophoretische Mobilität kann mit Hilfe der Laser-Doppler-Elektrophorese bestimmt. Dabei kann als Messgerät der Zetasizer® 3000 der Firma Malvern angewandt werden. Es kommen aber auch mikroelektrophoretische (mikroskopische) Messverfahren in Betracht.

30

Vorzugsweise werden die Polymeren und Oligomeren (A) aus der Gruppe der Copolymerisate verwendet, die durch die ein- oder zwei- oder mehrstufige, kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen oder einem organischen, insbesondere in einem wässrigen, Medium erhältlich sind und die im Detail in der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1, Seite 4, Zeile 28, bis Seite 9, Zeile 49, beschrieben werden. Diese Copolymerisate (A) können auch noch hergestellt werden, indem man ein als Zwischenstufe gebildetes Copolymerisat nach Zugabe geringer Mengen an Initiatoren der radikalischen Polymerisation oder ohne eine solche Zugabe mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomeren (co)polymerisiert.

In die Copolymerisate (A) können reaktive funktionelle Gruppen eingebaut werden, die mit den nachstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) in den nachstehend beschriebenen Verbindungen I thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Außerdem können funktionelle Gruppen eingebaut werden, die den Copolymerisaten (A) selbstvernetzende Eigenschaften verleihen wie N-Methylol- oder N-Methylolethergruppen. Nicht zuletzt können in die Copolymerisate (A) mindestens eine der nachstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (S 1) eingebaut werden, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die mit den in den nachstehend beschriebenen Verbindungen I gegebenenfalls vorhandenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen reagieren können. Selbstverständlich können beide Arten von reaktiven funktionellen Gruppen (S 1) und (S 2) in die Copolymerisate (A) eingebaut werden. Die betreffenden Copolymerisate (A) sind dann thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar, was von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet wird.

Hier und im Folgenden wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, verstanden.

5

Das Copolymerisat (A) kann somit mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppen (S 2) enthalten, welche mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) Reaktionen, insbesondere thermische Vernetzungsreaktionen, eingehen können. Die reaktiven funktionellen Gruppen können dabei über die Monomeren in die Copolymerisate (A) eingebracht oder nach deren Synthese durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) keine unerwünschten Reaktionen miteinander oder mit dem wässrigen Medium eingehen, wie beispielsweise eine unerwünschte Salzbildung, die Bildung unlöslicher Niederschläge oder eine vorzeitige Vernetzung, was alles die Stabilität der erfindungsgemäße Dispersion nachteilig beeinflussen würde.

Vorzugsweise sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) in den nachstehend beschriebenen Bestandteilen (B), (C) und (D) enthalten.

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (S 2), welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R^5 für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste.

30 **Übersicht: Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (S 2)**

Copolymerisat (A) und (B), (C) und/oder (D)

oder

(B), (C) und/oder (D) und Copolymerisat (A)

5

-SH

-C(O)-OH

-OH

-C(O)-O-C(O)-

10

-NH-C(O)-OR⁵

-CH₂-OH

-CH₂-O-CH₃

15

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR⁵)₂

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR⁵)(-C(O)-R⁵)

20

>Si(OR⁵)₂

-C(O)-OH

O

25

-CH-CH₂

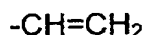
-O-C(O)-CR⁵=CH₂

-OH

30

-O-CR=CH₂

-C(O)-CH₂-C(O)-R⁵



Als Reaktoren für die (Co)Polymerisationsverfahren kommen die üblichen
5 und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren,
Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den
Patentschriften DE 198 28 742 A 1 oder EP 0 498 583 A 1 oder in dem
Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9,
1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.
10 Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in Rührkesseln oder
Taylorreaktoren durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt
werden, dass auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der
Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität
des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert,
15 insbesondere ansteigt (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 28 742
A 1).

Die Copolymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb
der Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten
20 Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren
durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150,
ganz besonders bevorzugt 50 bis 120 und insbesondere 55 bis 110 °C
gewählt wird.

25 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomere kann die
Copolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar,
bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt
werden.

30 Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist das Copolymerisat (A)
keinerlei Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die

Copolymerisation so geführt, dass ein Verhältnis M_w/M_n , gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard, von ≤ 4 , bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert (vgl. hierzu die deutsche
5 Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1).

Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion an dem Copolymerisat (A) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise ist das Copolymerisat (A) in
10 der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion in einer Menge von, bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B), (C) und (D), 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 20 Gew.-% enthalten.

15 Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion sind oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel (B) mindestens einer Art, insbesondere einer Art.

20 Vorzugsweise werden die zu modifizierenden Nanopartikel aus der Gruppe, bestehend aus Haupt- und Nebengruppen-Metallen und deren Verbindungen ausgewählt. Bevorzugt werden die Haupt- und Nebengruppen-Metalle aus Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des
25 Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden ausgewählt. Besonders bevorzugt werden Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Cer, insbesondere Aluminium, Silizium, Silber, Cer, Titan und Zirkonium eingesetzt.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Metalle um die Oxide, Oxidhydrate, Sulfate oder Phosphate.

Bevorzugt werden Silber, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid und Mischungen hiervon, besonders bevorzugt Silber, Ceroxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxidhydrat und Mischungen hiervon, ganz besonders bevorzugt Aluminiumoxidhydrat und insbesondere Böhmit verwendet.

Vorzugsweise weisen die zu modifizierenden Nanopartikel eine Primärpartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm, auf.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel (B) bzw. deren Oberfläche sind mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:



modifiziert.

In der allgemeinen Formel I haben die Indizes und der Variablen die folgende Bedeutung:

S reaktive funktionelle Gruppe;

L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;

H hydrolysierbare einbindige Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

30

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R einbindiger organischer Rest;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere 1;

5

m + n

+ p eine ganze Zahl von 2 bis 6, insbesondere 3 oder 4;

p eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4;

10

m

und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1, speziell m = 1 und n = 0.

15 Dabei kann die Modifizierung durch physikalische Adsorption der Verbindungen I an die Oberfläche der unmodifizierten Nanopartikel und/oder durch chemische Reaktion der Verbindungen I mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen an der Oberfläche der unmodifizierten Nanopartikel erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Modifizierung über
20 chemische Reaktionen.

Beispiele geeigneter Metalle M sind die vorstehend beschriebenen.

Vorzugsweise wird die reaktive funktionelle Gruppe S aus der Gruppe,
25 bestehend aus (S 1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und (S 2) reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Reaktionen eingehen, ausgewählt. Beispiele geeigneter reaktiver
30 funktioneller Gruppen (S 2) sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere die Epoxidgruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen
5 aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor -oder
10 Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

15

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte reaktive Gruppe (S 1) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die
20 Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe (S 1) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, zwei Doppelbindungen, insbesondere eine Doppelbindung, zu verwenden.

25 Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen können über Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen oder Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-,
30 Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-,

Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere aber über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, Carbonsäureestergruppen und Ethergruppen, mit der verknüpfenden Gruppe L verbunden sein.

5

Besonders bevorzugte reaktive funktionelle Gruppen (S 1) sind daher (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-,
10 Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Methacrylatgruppen (S 1).

Die Variable H steht für eine hydrolysierbare einbindige Gruppe oder für
15 ein hydrolysierbares Atom.

Beispiele geeigneter hydrolysierbarer Atome sind Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Chlor- und Bromatome.

20 Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren einbindigen Gruppen verwendet. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind Gruppen der allgemeinen Formel IV:



25

In der allgemeinen Formel III steht die Variable X für ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder eine Gruppe >NR^6 , worin R^6 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, bedeutet. Bevorzugt steht X für ein Sauerstoffatom.

30

R steht für einen einbindigen organischen Rest. Der einbindige Rest R kann substituiert oder unsubstituiert sein; vorzugsweise ist er unsubstituiert. Er kann aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Ein einbindiger Rest R wird dann als aromatisch angesehen, wenn X
5 direkt mit dem aromatischen Rest verbunden ist. Diese Regel ist sinngemäß auf die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste anzuwenden. Vorzugsweise werden lineare oder verzweigte, insbesondere lineare, aliphatische Reste eingesetzt. Bevorzugt sind
10 niedere aliphatische Reste. Von diesen werden die Methylgruppen oder die Ethylgruppen ganz besonders bevorzugt verwendet.

Die Variable L steht für eine mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, organische verknüpfende Gruppe.

15 Beispiele geeigneter zweibindiger organischer verknüpfender Gruppen L sind gegebenenfalls Heteroatome enthaltende, aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste, wie

20 (1) substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 3 bis 30, bevorzugt 3 bis 20 und insbesondere 3 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können, insbesondere Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen,
25 Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl, Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen,
30 Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-

bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder 1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl);

- 5 (2) substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Oxalkandiyl-Reste mit 3 bis 30, bevorzugt 3 bis 20 und insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können, insbesondere Oxapropan-1,4-diyl, Oxabutan-1,5-diyl, Oxapentan-1,5-diyl, Oxahehexan-1,7-diyl oder 2-Oxapentan-1,5-diyl;
- 10 (3) zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR}^7)_r-\text{CH}_2\text{O})-$ aus. Hierbei ist der Index r bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^7 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome;
- 15 (4) lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten;
- 20 (5) lineare Siloxanreste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisatreste oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisatreste, die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste;

- (6) Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2-ylen, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylen, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylen; oder
- 5 (7) Cycloalkandiyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-
10 Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4''-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl.

Besonders bevorzugt werden die verknüpfenden Gruppen L (1) und L (2),
15 ganz besonders bevorzugt Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Oxapropan-1,4-diyl oder 2-Oxapentan-1,5-diyl und insbesondere Trimethylen, Oxapropan-1,4-diyl oder 2-Oxapentan-1,5-diyl verwendet.

20 In der allgemeinen Formel I steht die Variable o für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1 und 2. Insbesondere ist o gleich 1.

Die Verbindungen I können auch in komplexierter Form eingesetzt
25 werden, wie dies beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 8, Zeilen 12 bis 20, beschrieben wird.

Die Verbindungen I sind üblich und bekannt und zu einem großen Teil im Handel erhältlich. Gut geeignete Verbindungen I sind beispielsweise aus
30 der

- internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 6, Zeile 1, bis Seite 8, Zeile 20,
 - der deutschen Patentanmeldung DE 197 26 829 A 1, Spalte 2, Zeile 27, bis Spalte 3, Zeilen 38,
 - der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A 1, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 3, Zeile 12,
 - der deutschen Patentanmeldung DE 38 28 098 A 1, Seite 2, Zeile 27, bis Seite 4, Zeile 43, oder
 - der europäischen Patentanmeldung EP 0 450 625 A 1, Seite 2, Zeile 57, bis 5, Zeile 32,
- bekannt.

Methodisch gesehen bietet die Modifizierung der Oberfläche der Nanopartikel keine Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren, die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 10, Zeile 22, bis Seite 11, Zeile 17, und Beispiele 1 bis 20, Seite 14, Zeile 10, bis Seite 20 Zeile 24, oder aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 26 829 A 1, Beispiele 1 bis 6, Spalte 5, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 38, bekannt sind. Vorzugsweise werden die dort angegebenen Mengenverhältnisse von Verbindungen I zu unmodifizierten Nanopartikeln angewandt.

Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion an den oberflächenmodifizierten, anorganischen Nanopartikeln (B) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise sind die Nanopartikel (B) in der erfindungsgemäß zu

verwendenden Dispersion in einer Menge von, bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B), (C) und (D), 30 bis 95, bevorzugt 40 bis 90 und insbesondere 40 bis 85 Gew.-% enthalten.

- 5 Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Dispersion ist mindestens ein Amphiphil (C).

Amphiphile (C) sind bekanntermaßen Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften haben (vgl. Römpp Chemie Lexikon, Georg
10 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1989, Band 1, Seite 176, »Amphiphil«).

Vorzugsweise werden die Amphiphile (C) aus der Gruppe, bestehend aus Monoalkoholen, insbesondere Monoalkoholen mit 3 bis 6
15 Kohlenstoffatomen im Molekül, und aliphatischen Polyolen, insbesondere Diolen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, ausgewählt.

Beispiel gut geeigneter Monoalkohole sind Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol,
20 Neopentylalkohol oder n-Hexanol.

Beispiele geeigneter Diole sind Propylenglykol, Trimethylenglykol, Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und die stellungsisomeren Diethyloctandiole, wie sie beispielsweise aus der deutschen
25 Patentanmeldung DE 198 09 643 A 1 bekannt sind.

Besonders bevorzugt werden Propanol, Isopropanol, Butanol oder Isobutanol verwendet.

30 Zusätzlich zu den Amphiphilen (C) oder anstelle von diesen kann mindestens eine organische, vorzugsweise nichtaromatische, Verbindung

verwendet werden, die Chelatliganden zu bilden vermag. Hierbei handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Dimethylglyoxim, Ethylendiaminetetraessigsäure oder -phosphonsäure, Etheramine oder Essigsäure oder Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester (Ethylacetoacetat). Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Besonders bevorzugt wird Acetessigsäureethylester verwendet.

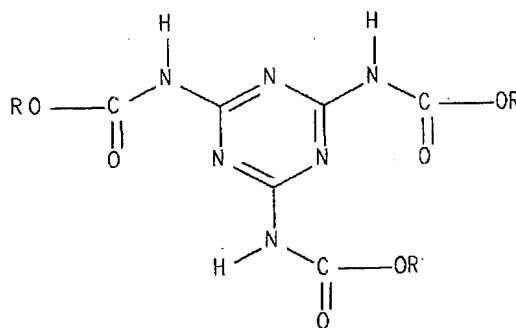
Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersion an den Amphiphilen (C) und/oder den chelatbildenden Verbindungen kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise sind die Amphiphile (C) und/oder die chelatbildenden Verbindungen (C) in den erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersion in einer Menge von, bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B), (C) und (D), 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 und insbesondere 1 bis 20 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäße Dispersion enthält des weiteren mindestens ein, bevorzugt mindestens zwei und insbesondere zwei Vernetzungsmittel (D). Es können die Vernetzungsmittel (D) verwendet werden, wie sie auf dem Gebiet der thermisch härtbaren Beschichtungsstoffe üblicherweise eingesetzt werden. Die Vernetzungsmittel (D) enthalten reaktive funktionellen Gruppen (S 2), die mit sich selbst und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) Reaktionen eingehen können. Vorzugsweise sind diese komplementären reaktiven

funktionellen Gruppen (S 2) in dem Polymer und/oder Oligomer (A), auf den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (B) und/oder in dem Amphiphil (C) enthalten. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (S 2) gehen aus der Übersicht »Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (S 2)« hervor. Bevorzugt werden die reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) aus der Gruppe, bestehend aus N-Methylol-, N-Methylolether- und Alkoxycarbonylaminogruppen, ausgewählt.

- 10 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (D), die diese bevorzugten reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) enthalten, sind Aminoplastharze und Tris(alkoxycarbonylamino)triazine.

Die geeigneten Tris(alkoxycarbonylamino)triazine weisen die folgende allgemeine Formel auf:



worin R insbesondere für Alkylgruppen steht. Sie werden beispielsweise in den amerikanischen Patenten US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A 1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 624 577 A 1 beschrieben. Insbesondere werden Tris(methoxycarbonylamino)-, Tris(butoxycarbonylamino)- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet. Von Vorteil sind die Methyl- Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester.

Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

- 5 Geeignete Aminoplastharze sind beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze, insbesondere Melaminformaldehydharze. Sie werden beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman,
10 Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., in dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., in den Patenten US 4 710 542 A 1 und EP 0 245 700 B 1, in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines,
15 Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, oder in dem Artikel von B. C. Li und G. Wilkes in Chemical Materials, Heft 13, Seiten 3663 bis 3668, 2001, beschrieben.
- 20 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersion an dem Vernetzungsmittel oder den Vernetzungsmitteln (D) kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der übrigen Bestandteile (A), (B) und/oder (C) hinsichtlich der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 1 bis 50, bevorzugt 1 bis
25 40 und insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B), (C) und (D).

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Dispersion noch mindestens ein übliches und bekanntes Pigment (E) enthalten. Der Gehalt der
30 erfindungsgemäßen Dispersion an den Pigmenten (E) kann bereit variieren und richtet sich vor allem nach der Dispergierbarkeit der

Pigmente und dem technischen Effekt, der hiermit erzielt werden soll. Der Fachmann kann diesen Gehalt im Einzelfall anhand seines allgemeinen Fachwissens leicht festlegen. Vorzugsweise wird das Pigment (E) aus der Gruppe, bestehend aus farbgebenden, optisch effektgebenden, elektrisch
5 leitfähigen, magnetischen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, phosphoreszierenden, korrosionshemmenden und füllenden Pigmenten sowie Pigmenten, die mindestens zwei dieser Eigenschaften aufweisen, ausgewählt. Die Einarbeitung der Pigmente (E) in die erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt vorzugsweise über Pigmentpasten, insbesondere auf
10 der Basis von Dispersionen der Copolymerisate (A).

Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Dispersion noch weitere lackübliche Bestandteile wie übliche und bekannte Additive enthalten.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion erfordert keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung wässriger Dispersionen durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten
20 Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, Perlmühlen oder Extruder.

Die erfindungsgemäße Dispersion dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Folien, Formteile, insbesondere optischen Formteile,
25 sowie Beschichtungen, insbesondere Beschichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von
30 Hitze oder Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen beispielsweise aus Metallen,

Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien. Die Oberflächen dieser Materialien können
5 bereits vorlackiert oder vorbeschichtet sein.

Demgemäß ist die erfindungsgemäße Dispersion für das Lackieren von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen,
10 Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von Hohlglasartikeln besonders gut geeignet.

15 Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in
20 Betracht.

Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE,
25 PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends oder die mit diesen Kunststoffen hergestellten faserverstärkten Kompositmaterialien lackiert werden.

30 Im Falle von nicht funktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter

Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Besondere Vorteile zeigen die erfindungsgemäße Dispersion und die
5 erfindungsgemäßen Beschichtungen in der Automobilserien- und
Reparaturlackierung als klare und transparente, hochkratzfeste,
hochglänzende flexible, säure- und wasserbeständige, fest haftende,
steinschlagfeste Klarlackierungen im Rahmen farb- und/oder
effektgebender Mehrschichtlackierungen.

10

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können in
unterschiedlicher erfindungsgemäßer Weise hergestellt werden.
Bevorzugt werden die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 664
A 1, Seite 15, Zeile 36 bis 58, beschriebenen Nass-in-nass-Verfahren
15 eingesetzt.

Es ist ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersion,
dass sie sich auch hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder
effektgebenden Beschichtungen, insbesondere von Unidecklackierungen,
20 eignen. Die erfindungsgemäßen Unidecklackierungen sind ausgesprochen
kratzfest, flexibel, chemikalienbeständig, witterungsbeständig, hoch
glänzend und von hervorragendem Deckvermögen und haften
hervorragend auf den grundierten und ungrundierten Substraten. Sie
kommen daher insbesondere für die Automobilserien- und
25 Reparaturlackierung in Betracht.

Da die aus der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellten
erfindungsgemäßen Beschichtungen auch auf bereits ausgehärteten
Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen oder
30 üblichen und bekannten Klarlackierungen so hervorragend haften, eignen
sie sich ausgezeichnet für die Autoreparaturlackierung oder die

Kratzfestausrüstung von exponierten Stellen von lackierten Automobilkarosserien.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion kann durch alle
5 üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die
10 Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer
15 Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so dass geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne dass bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder
20 Schädigungen des Wasserbasislacks und ihres gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, dass die erfindungsgemäße Dispersion nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

25 Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für das Overspray, z. B. der erfindungsgemäße Dispersion selbst, betrieben wird.

30 Von ganz besonderem Vorteil ist, dass die erfindungsgemäße Beschichtung durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion in

einem Schritt appliziert werden kann und nicht aus mehreren diskreten, separat hergestellten Beschichtungen aufgebaut werden muss.

Bei der Automobillackierung werden die Elektrotauchlackschicht,
5 Füllerlackschicht, Basislackschicht, Klarlackschicht und
Unidecklackschicht üblicherweise in einer Nassschichtdicke appliziert,
dass nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen
notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der
Elektrotauchlackierung liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 70,
10 vorzugsweise 10 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere
15 bis 45 μm ; im Falle der Füllerlackierung liegt sie bei 10 bis 150,
vorzugsweise 10 bis 120, besonders bevorzugt 10 bis 100 und
insbesondere 10 bis 90 μm ; im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis
50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und
15 insbesondere 10 bis 25 μm ; im Falle der erfindungsgemäßen
Klarlackierungen liegt sie bei mindestens 30 bis 120, vorzugsweise
mindestens 40 bis 100, besonders bevorzugt 50 bis 100 und insbesondere
60 bis 100 μm und im Falle der Unidecklackierungen liegt sie bei 15 bis
100, vorzugsweise 20 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 85 und
20 insbesondere 20 bis 80 μm . Es kann aber auch der aus der europäischen
Patentanmeldung EP 0 817 614 A 1 bekannte Mehrschichtaufbau aus
einer Elektrotauchlackierung, einer ersten Basislackierung, einer zweiten
Basislackierung und einer erfindungsgemäßen Klarlackierung angewandt
werden, worin die Gesamtschichtdicke der ersten und zweiten
25 Basislackierung bei 15 bis 40 μm liegt und die Schichtdicke der ersten
Basislackierung 20 bis 50% der besagten Gesamtschichtdicke beträgt.

Die Füllerlackschicht und Unidecklackschicht oder die Füllerlackschicht,
Basislackschicht und Klarlackschicht können thermisch oder thermisch
30 und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) gehärtet werden.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei der der Bestandteil Wasser rasch aus den Nassschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«, oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.

Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C, besonders bevorzugt 60 bis 190 °C und insbesondere 80 bis 180 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min.

Weiterhin wird die Härtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen durchgeführt. Vorzugsweise wird hierbei eine

Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm² angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen
5 ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschichten gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas
10 oder einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT,
15 Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA
20 Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

25 Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen
30 Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., dass abwechselnd mit UV-Strahlung und
5 Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden
10 alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

15 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und
20 werfen keine Probleme wie mangelnde Schweißwasserbeständigkeit, Rissbildung (mudcracking) oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den erfindungsgemäßen Klarlackierungen auf.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen
25 einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected image), eine ganz besonders hohe Kratzfestigkeit und eine hervorragende Oberflächenglätte auf.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Unidecklackierungen
30 brillante Farben, eine hervorragende Oberflächenglätte, eine ganz

besonders hohe Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit und einen hohen Glanz auf.

Demzufolge weisen die erfindungsgemäßen grundierten oder
5 ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich, ästhetisch und technisch besonders wertvoll macht.

10

Beispiele

Herstellbeispiel 1

15 Die Herstellung der Dispersionen eines Copolymerisats (A)

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit einem Rührer und drei Zulaufgefäßen, wurden 1.361,7 Gewichtsteile deionisiertes Wasser vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurden bei dieser
20 Temperatur zur Vorlage drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf 1 bestand aus 24,4 Gewichtsteilen Acrylsäure, 44,0 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 3,6 Gewichtsteilen 1,1-Diphenylethylen. Zulauf 2 bestand aus 23 Gewichtsteilen einer 25 Gew.-% igen wäßrigen Ammoniaklösung. Zulauf 3 bestand aus einer Lösung von
25 5,4 Gewichtsteilen Ammoniumperoxodisulfat in 138,7 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser. Die Zuläufe 1 bis 3 wurden während 30 min zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch während einer H bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde es auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde über einen Zulauf 4 eine
30 Monomermischung aus 191,7 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 153,4 Gewichtsteilen Styrol, 93,3 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat,

424,9 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 173,1 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat und 207,3 Gewichtsteilen einer 50%igen Lösung von Tris(alkoxycarbonylamino)triazin (TACT) in Butanol während 4 h gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe schloss sich eine
5 zweistündige Nachpolymerisation bei 90 °C an. Die resultierende erfindungsgemäße Dispersion (A.1) wies einen Festkörpergehalt von 41,2 Gew.-% auf.

Das Copolymerisat (A.1) wies bei pH-Werten von 2 bis 7 eine
10 elektrophoretische Mobilität $< -2 \text{ (}\mu\text{m/s)/(V/cm)}$ auf. Die elektrophoretische Mobilität wurde mit Hilfe der Laser-Doppler-Elektrophorese bestimmt. Dabei wurde als Messgerät ein Zetasizer ® 3000 der Firma Malvern angewandt.

15 **Herstellbeispiel 2**

Die Herstellung oberflächenmodifizierter Nanopartikel (B)

10 Gewichtsteile Böhmit (Disperal ® P 3 der Firma Sasol Germany GmbH)
20 wurden zu 90 Gewichtsteilen verdünnter Essigsäure (0,1 N) gegeben und bei Raumtemperatur solange gerührt, bis das Böhmit vollständig gelöst war. Anschließend wurde die kolloidale Lösung während 5 min in einem Ultraschallbad behandelt. Es resultierte ein homogenes Böhmit-Sol.

25 Das Böhmit-Sol wurde mit 33 Gewichtsteilen Glycidyloxypropyltriethoxysilan versetzt, wonach die resultierende Mischung während 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde.

Beispiel 1

30

Die Herstellung eines Klarlacks und einer Mehrschichtlackierung

Es wurde ein Klarlack durch Vermischen der folgenden Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt:

5

133 Gewichtsteile der Dispersion der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (B) gemäß Herstellbeispiel 2,

10 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester (C),

10

20 Gewichtsteile der Dispersion eines Copolymerisats (A) gemäß Herstellbeispiel 1,

20 Gewichtsteile eines Melamin-Formaldehydharzes (CYMEL® 327,

15 Hexamethoxymethyl-Typ, Firma Dyno-Cytec) und

0,5 Gewichtsteile BYK® 301 (Siliconadditiv der Firma Byk Chemie).

Der Klarlack wurde mit einer Fließbecherpistole in mehreren Kreuzgängen
20 pneumatisch in einer Nassschichtdicke auf Prüftafeln appliziert, dass nach der Aushärtung der Klarlackschichten bei 140 °C während 22 min Klarlackierungen einer Schichtdicke von 40 µm resultierten.

Als Prüftafeln wurden Stahltafeln aus Karosseriestahl verwendet, die mit
25 handelsüblicher Zinkphosphatlösung vorbehandelt worden waren. Die Stahltafeln wurden nacheinander mit einer Elektrotauchlackierung einer Schichtdicke von 18 bis 22 µm (während 15 min bei 175 °C gehärtet), einer konventionellen Füllerlackierung einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm (während 20 min bei 160 °C gehärtet) und einer schwarzen
30 Basislackierung einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm (während 20 min bei 140 °C gehärtet) beschichtet.

Die resultierenden Klarlackierungen waren frei von Spannungsrissen und anderen Oberflächendefekten.

- 5 Sie waren außerdem außergewöhnlich kratzfest, was anhand des Stahlwolle-Kratztests (Note 1) untermauert wurde.

Zur Durchführung des Stahlwolle-Kratztests wurde ein Hammer nach DIN 1041 (Gewicht ohne Stiel: 800 g; Stiellänge: 35 cm) verwendet. Die
10 Prüftafeln wurden vor dem Test während 24 h bei Raumtemperatur gelagert.

Die flache Hammerseite wurde mit einer Lage Stahlwolle bespannt und mit Tesakrepp an den hochgeschlagenen Seiten befestigt. Der Hammer
15 wurde im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt. Das Gewichtsstück des Hammers wurde ohne zu verkannten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Oberfläche der Klarlackierungen geführt.

- 20 Bei jeder Prüfung wurden 100 Doppelhübe in einer Zeit von etwa 100 s ausgeführt. Nach jeder dieser Einzelprüfungen wurde die Stahlwolle ausgetauscht.

Nach der Belastung wurden die Prüfflächen mit einem weichen Tuch von
25 den Stahlwolleresten gereinigt. Die Prüfflächen wurden visuell unter Kunstlicht ausgewertet und wie folgt benotet:

Note Schädigungsbild

- 30 1 nicht vorhanden
2 geringen

- 3 mäßig
- 4 mäßig bis mittel
- 5 stark
- 6 sehr stark

5

Die Auswertung erfolgte unmittelbar nach Versuchsende.

Die Klarlackierungen waren auch chemikalienbeständig, was mit Hilfe des BART bestimmt wurde

10

Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen. Dabei wurden die Mehrschichtlackierungen auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%-ig, 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 5%-ig, Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (= vollentsalztes) Wasser- 1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung	Aussehen
0	kein Defekt
25 1	leichte Markierung
2	Markierung/Vermattung/keine Erweichung
3	Markierung/Vermattung7Farbtonveränderung/Erweichung
4	Risse/beginnende Durchätzung
30 5	Klarlack entfernt

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis in Form einer Note für jede Testsubstanz festgehalten:

	Testsubstanz	Note
5	Schwefelsäure 1%ig	1
	Schwefelsäure 10%ig	2
	Schwefelsäure 36%ig	3
	Salzsäure 10%ig	2
	Schweflige Säure 6%ig	2
10	Salzsäure 10%ig	2
	Natronlauge 5 %ig	2
	VE-Wasser	0

Beispiel 2

15

Die Herstellung eines Unidecklacks und einer Unidecklackierung

Es wurde zunächst eine Pigmentpaste durch Vermischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

20

20 Gewichtsteile der Dispersion des Copolymerisats (A) des Herstellbeispiels 1,

25 Gewichtsteile eines Melamin-Formaldehydharzes (CYMEL® 327,

25 Hexamethoxymethyl-Typ, Firma Dyno-Cytec),

0,5 Gewichtsteile BYK ® 301 (Siliconadditiv der Firma Byk Chemie),

1 Gewichtsteil BYK ® 028 (Entschäumer der Firma Byk Chemie),

30

1,2 Gewichtsteile eines Entlüftungsmittels (Deuterol ® 201 E der Firma Deuteron GmbH),

6,7 Gewichtsteile deionisiertes Wasser und

5

7 Gewichtsteile eines Weißpigments (Titandioxid RH D2 der Firma Huntsman Tioxide Europe).

Die resultierende Mischung wurde während 30 min in einer Perlmühle
10 angerieben. Um die während der Mahlung gebildeten Lüfteinschlüsse zu entfernen, ließ man die Pigmentpaste 12 h lang ruhen. Anschließend wurde sie mit 61,4 Gewichtsteilen der Dispersion der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (B) gemäß Herstellbeispiel 2, und 10 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester (C) versetzt, wonach man die
15 Mischung homogenisierte.

Der resultierende Unidecklack wurde mit einer Fließbecherpistole in mehreren Kreuzgängen pneumatisch in einer Nassschichtdicke auf Prüftafeln appliziert, dass nach der Aushärtung der Unidecklackschichten
20 bei 140 °C während 22 Minuten Unidecklackierungen einer Schichtdicke von 40 µm resultierten.

Als Prüftafeln wurden Stahltafeln aus Karosseriestahl und Tafeln aus chromatiertem Aluminium verwendet, die mit handelsüblicher
25 Zinkphosphatlösung vorbehandelt worden waren. Die Stahltafeln wurden nacheinander mit einer Elektrotauchlackierung einer Schichtdicke von 18 bis 22 µm (während 15 Minuten bei 175 °C gehärtet) und einer konventionellen Füllerlackierung einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm (während 20 min bei 160 °C gehärtet) beschichtet.

30

Die resultierenden Klarlackierungen waren frei von Spannungsrissen und anderen Oberflächendefekten. Sie waren außerdem außergewöhnlich kratzfest, was anhand des Stahlwolle-Kratztests (Note 1) untermauert wurde. Der Glanz nach DIN 67530 (20 °) lag bei 72 Einheiten.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7, enthaltend
 - 5 (A) mindestens ein quellbares Polymer oder Oligomer mit anionischen und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen,
 - 10 (B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art,
 - 15 (C) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amphiphilen und organischen Verbindungen, die Chelatliganden zu bilden vermögen, und
 - (D) mindestens ein Vernetzungsmittel.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren und Oligomeren (A) aus der Gruppe,
20 bestehend aus anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen enthaltenden Polymeren und Oligomeren, die bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $\leq -0,5 \text{ (}\mu\text{m/s)/(V/cm)}$ aufweisen, ausgewählt werden.
- 25 3. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren und Oligomeren (A) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (S), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (S 1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung
30 enthalten, und (S 2) reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären

reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) Reaktionen eingehen können, enthalten.

4. Wässrige Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
5 dass die zu den reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) des Poymers und/oder Oligomers (A) komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) in den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (B), dem Amphiphil (C) und/oder dem Vernetzungsmittel (D) vorliegen.
- 10 5. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Nanopartikel (B) aus der Gruppe, bestehend aus Haupt- und Nebengruppen-Metallen und deren Verbindungen, ausgewählt werden.
- 15 6. Wässrige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Haupt- und Nebengruppen-Metalle aus den Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden, ausgewählt werden.
- 20 7. Wässrige Dispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle aus der Gruppe, bestehend aus Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän,
25 Wolfram und Cer, ausgewählt werden.
8. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (B) mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:

30



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

S reaktive funktionelle Gruppe;

5

L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;

H hydrolysierbare einbindige Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

10

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R einbindiger organischer Rest;

15

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

$m + n$

+ p eine ganze Zahl von 2 bis 6;

20

p eine ganze Zahl von 1 bis 6

m

und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5;

25

modifiziert sind.

9. Wässrige Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive funktionelle Gruppe S aus der Gruppe, bestehend aus (S1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und (S 2)

30

reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Reaktionen eingehen, ausgewählt wird.

- 5 10. Wässrige Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zu den reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) der Verbindungen I komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) in dem Polymer und/oder Oligomer (A), dem Amphiphil (C) und/oder dem Vernetzungsmittel (D) vorliegen.
- 10
11. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Amphiphil (C) aus der Gruppe, bestehend aus Monoalkoholen und aliphatischen Polyolen, ausgewählt wird.
- 15
12. Wässrige Dispersion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Monoalkohole (C) aus der Gruppe, bestehend aus Monoalkoholen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, und die aliphatischen Polyole (C) aus der Gruppe, bestehend aus Diolen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, ausgewählt werden.
- 20
13. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatliganden bildende organische Verbindung (C) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können, ausgewählt werden.
- 25
14. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (D) reaktive funktionelle Gruppen (S 2) enthält, die mit in dem Polymer und/oder
- 30

Oligomer (A), auf den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (B) und/oder in dem Amphiphil (C) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) Reaktionen eingehen können.

5

15. Wässrige Dispersion nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) der Vernetzungsmittel (D) aus der Gruppe, bestehend aus N-Methylol-, N-Methylolether und Alkoxy-carbonylaminogruppen, ausgewählt werden.

10

16. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (D) aus der Gruppe, bestehend aus Aminoplastharzen und Tris(alkoxy-carbonyl-amino)triazinen, ausgewählt wird.

15

17. Wässrige Dispersion nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplastharze aus der Gruppe der Melaminformaldehydharze ausgewählt werden.

20

18. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 2 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) des Polymers und/oder Oligomers (A) und/oder des Amphiphils (C) Hydroxylgruppen sind.

25

19. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Pigment (E) enthält.

20. Wässrige Dispersion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment (E) aus der Gruppe, bestehend aus fargebenden, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen,

30

magnetischen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, phosphoreszierenden, korrosionshemmenden und füllenden Pigmenten sowie Pigmenten, die mindestens zwei dieser Eigenschaften aufweisen, ausgewählt wird.

5

21. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

(B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art,

(C) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amphiphilen und organischen Verbindungen, die Chelatliganden zu bilden vermögen, und

15

(D) mindestens ein Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls

(E) mindestens ein Pigment

20

in einer wässrigen Dispersion mindestens eines quellbaren Polymers oder Oligomers mit anionischen und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen dispergiert und die resultierende Mischung homogenisiert.

25

22. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 21 hergestellten wässrigen Dispersion für das Lackieren oder Beschichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Fahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln, im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere von transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils,

30

Container, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von Hohlglasartikeln.

23. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 21 hergestellten wässrigen Dispersion für die Herstellung von Formteilen und selbsttragenden Folien.

Zusammenfassung

Wässrige Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7, enthaltend

- 5 (A) mindestens ein quellbares Polymer oder Oligomer mit anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen,
- (B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art,
- 10 (C) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amphiphilen und organischen Verbindungen, die Chelatliganden zu bilden vermögen, und
- 15 (D) mindestens ein Vernetzungsmittel;

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von hochkratzfesten Beschichtungen, Formteilen und freitragenden Folien.